



Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} の結晶構造の温度依存性

佐藤 紅介、平田 圭佑、竹内恒博
豊田工業大学

キーワード：銀カルコゲナイド、フレキシビリティ、熱電材料、縮退半導体

1. 背景と研究目的

Ag₂S_{0.7}Te_{0.3}は延性を持つ化合物縮退半導体であり、フレキシブル熱電素子への応用が期待されている。その結晶構造を理解することは、機械特性や電子物性を制御する観点から非常に重要である。近年、動的機械分析 (DMA) によって、Ag₂S_{0.7}Te_{0.3}が室温から 523 K の範囲において複雑な構造変化を示すことが示唆された。【Li, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **120**, 073905 (2022)】しかし、構造変化する温度付近で XRD 測定が詳細になされていないため、具体的な構造変化は不明である。そこで本研究では、規則構造の変化および局所原子配列の変化を明らかにすることを目的に、構造相変態が観測される温度域で詳細な粉末 XRD 解析を行った。

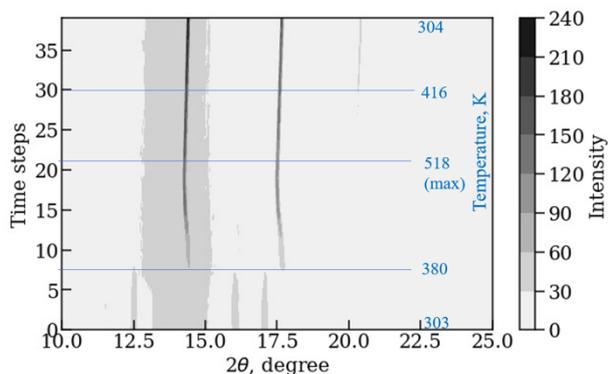
2. 実験内容

Ag₂S_{0.7}Te_{0.3}は溶融法で合成した。焼成して得られた合金を液体窒素によって凍結粉碎し、微細な粉末を得た。その後、φ0.5 mm のボロシリケートキャピラリーに充填し、20 keV の放射光 (BL5S2) を用い、室温から約 520 K の範囲で温度を昇降しつつ、粉末 XRD を測定した。1 測定あたりの露光時間を 2 分、温度変化は 5 Kmin⁻¹ となるように設定した。

3. 結果および考察

Ag₂S_{0.7}Te_{0.3}の XRD の温度依存性を調べた結果を図に示す。図中の温度は測定時の平均温度であり、色の濃淡は回折強度である。昇温時に 380 K 付近で Ag₂S の低温相に由来するピークが消失し、2θ = 14° および 18° 付近に強いピークが現れることが分かった。さらに 518 K まで昇温した後に温度を下げても高温相から低温相に戻ることはなかった。用いた試料は合成から半年以上経っていることから、室温での最安定相は昇温前の低温相であり、昇温後に得られた室温における高温相は準安定相であると考えられる。これらの結果より、Ag₂S_{0.7}Te_{0.3}の結晶構造の温度依存性を詳しく理解するには、時間をかけて安定化させた試料に対して、広い温度範囲で結晶構造解析を行う必要がある。今後、得られた回折パターンから昇温・降温時における各相の格子定数や局所原子配列を詳細に調べ、構造変化過程および延性の起源を考察する予定である。

(a)



(b)

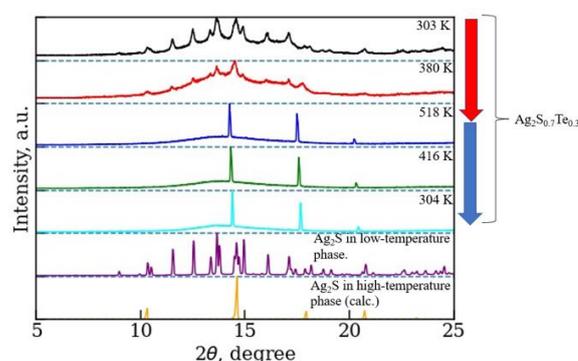


図 Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} の XRD の温度依存性。(a) 全測定結果の 2 次元マップ。(b) 選んだ温度での結果。